

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **11-043565**
(43)Date of publication of application : **16.02.1999**

(51)Int.CI.

C08L 23/10
B60R 13/02
B60R 13/04
C08K 3/34
C08L 53/00
// (C08L 23/10
C08L 53:02
C08L 25:00
C08L 23:04)
(C08L 53/00
C08L 53:02
C08L 25:00
C08L 23:04)

(21)Application number : **10-133362**

(71)Applicant : **MITSUI CHEM INC
GRAND POLYMER:KK
TOYOTA MOTOR CORP**
(72)Inventor : **MORIYA SATORU
TODO AKIRA
SAKAI IKUNORI
NOMURA TAKAO
NISHIO TAKESUMI**

(30)Priority

Priority number : **09138778** Priority date : **28.05.1997** Priority country : **JP**

(54) POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION FOR INTERIOR AND EXTERIOR AUTOMOTIVE TRIM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a molded product, excellent in heat and impact resistnaces and rigidity and especially beautiful in appearance.

SOLUTION: This polypropylene resin composition for interior and exterior automotive trims contains (A) 50-85 wt.% crystalline polypropylene having 7-70 g/10 min melt flow rate [(MFR) at 230°C], (B) 2-16 wt.% hydrogenated block copolymer which is a hydrogenated aromatic vinyl-conjugated diene block copolymer having 22 wt.% content of an aromatic vinyl block polymer unit, 5 g/19 min MFR (at 230°C) and 90% hydrogenation ratio and (G) 5-25 wt.% inorganic filler having 0.1-3 µm average particle diameter as essential components. (C) Other hydrogenated block copolymers, (D) an aromatic hydrocarbon-based copolymer, (E) a crystalline polyethylene and (F) a flexible ethylene- α -olefin copolymer may be contained as optional components.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] **04.12.2000**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-43565

(43) 公開日 平成11年(1999)2月16日

(51) Int.Cl.
 C 08 L 23/10
 B 60 R 13/02
 13/04
 C 08 K 3/34
 C 08 L 53/00

国別記号

P I
 C 08 L 23/10
 B 60 R 13/02
 13/04
 C 08 K 3/34
 C 08 L 53/00

Z
Z

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全12頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-133362
 (22) 出願日 平成10年(1998)5月15日
 (31) 優先権主張番号 特願平9-138778
 (32) 優先日 平9(1997)5月28日
 (33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000005887
 三井化学株式会社
 京都府千代田区霞が関三丁目2番5号
 (71) 出願人 596059945
 株式会社グランドポリマー
 京都府中央区京橋一丁目18番1号
 (71) 出願人 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (72) 発明者 守星悟
 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
 三井化学株式会社内
 (74) 代理人 井理士 鈴木俊一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自動車内外装用ポリプロピレン樹脂組成物

(57) 【要約】

【解決手段】 本発明の自動車内外装用ポリプロピレン樹脂組成物は、(A)MFR(230°C)が7~70g/10分の結晶性ポリプロピレン: 50~85重量%、(B)芳香族ビニルアロイ重合体含有量が22重量%以下であり、かつMFR(230°C)が5g/10分以上である芳香族ビニル共役シエンサロイ共重合体の水添物であって、水添率が90%以上である水添アロイ共重合体: 2~16重量%、および(C)平均粒径が0.1~3μmの無機充填材: 5~25重量%を必須成分として含有してなる。任意成分として(D)他の水添アロイ共重合体、(E)芳香族炭化水素系共重合体、(F)結晶性ポリチレン、(G)軟質エチレン-α-オレイン共重合体を含有していてもよい。

【効果】 上記組成物は、耐熱性、剛性および耐衝撃性に優れるとともに、特に外観美麗な成形品を提供することができる。

(2)

特開平11-43565

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) メルトフローレート(230°C、2.16kg荷重下)が7~70g/10分の結晶性ポリブロピレン:5.0~8.5重量%と、(B) 芳香族ビニルから導かれる芳香族ビニルブロック重合単位の含有量が2重量%以下であり、かつメルトフローレート(230°C、2.16kg荷重下)が5g/10分以上である芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の水添物であって、水添率が90%以上である水添ブロック共重合体:2~16重量%と、(C) 芳香族ビニルから導かれる芳香族ビニルブロック重合単位を2.5重量%以上の量で含有し、かつメルトフローレート(230°C、2.16kg荷重下)が10g/10分以下である芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の水添物であって、水添率が90%以上である水添ブロック共重合体:0~1.6重量%と、(D) 芳香族炭化水素系共重合体:0~1.0重量%と、(E) 結晶性ポリエチレン:0~1.0重量%と、(F) 軟質エチレン・ α -オレフィン共重合体:0~1.0重量%と、(G) 平均粒径が0.1~3μmの無機充填材:5~25重量%とからなることを特徴とする自動車内外装用ポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項2】前記結晶性ポリプロピレン(A)が、結晶性エチレン・ブロピレンブロック共重合体であって、エチレンから導かれる単位を0.5~8モル%の量で含有し、23°Cn-デカン不溶成分のアイソタクチック-ペンタド分率が0.970以上である結晶性エチレン・ブロピレンブロック共重合体であることを特徴とする請求項1に記載の自動車内外装用ポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項3】前記結晶性エチレン・ブロピレンブロック共重合体が、エチレンから導かれる単位を2.0~4.5モル%の量で含有し、かつ135°Cデカリン中で測定される極限粘度[η]が4dL/g以上ある23°Cn-デカン可溶成分を4~20重量%の量で含有することを特徴とする請求項2に記載の自動車内外装用ポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項4】前記芳香族炭化水素系共重合体(D)が、メルトフローレート(230°C、2.16kg荷重下)0.5~100g/10分のポリスチレンであることを特徴とする請求項1に記載の自動車内外装用ポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項5】前記結晶性ポリエチレン(E)が、密度0.895~0.975g/cm³、メルトフローレート(190°C、2.16kg荷重下)0.5~70g/10分のエチレン単独共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体、エチレン・1-オクテン共重合体であることを特徴とする請求項1に記載の自動車内外装用ポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項6】前記軟質エチレン・ α -オレフィン共重合

体(F)が、密度0.860g/cm³以上0.895g/cm³未満、メルトフローレート(190°C、2.16kg荷重下)0.5~30g/10分のエチレン・ブロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体またはエチレン・1-オクテン共重合体であることを特徴とする請求項1に記載の自動車内外装用ポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項7】前記無機充填材(G)が、タルクであることを特徴とする請求項1に記載の自動車内外装用ポリプロピレン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、剛性および耐衝撃性に優れるとともに、特に外観美麗な成形品を得ることができる、自動車内外装用ポリプロピレン樹脂組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】ポリプロピレン樹脂は、剛性、硬度および耐熱性などに優れており、射出成形、カレンダ一成形、押出成形などの種々の成形方法によって容易に所望形状にすることができ、しかも安価であるので従来よりインストルメントパネル、トリム、ピラーなどの自動車内装用途、フェンダー、バンパー、サイドモール、マッドガード、ミラーカバーなどの自動車外装用途に広く利用されている。

【0003】従来よりポリプロピレン樹脂を上記のような用途に利用する際には、各用途に応じて、高圧ポリエチレン、そしてポリイソブチレン、ポリブタジエン、エチレン・ブロピレン共重合体(EPR)などの軟質ポリマーまたはゴム成分、さらに無機充填材などをポリプロピレン樹脂に添加して所望物性のポリプロピレン樹脂組成物を調製している。

【0004】具体的には、たとえばポリプロピレン(結晶性エチレン・ブロピレンブロック共重合体)と無機充填材とを含む強化ポリプロピレン樹脂組成物であって、軟質ポリマーまたはゴム成分としてエチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムを含む組成物(特開昭58-168649号公報)、水添ブロック共重合体ゴムおよび/またはエチレン・ブロピレン共重合体ゴムを含む組成物(特開平3-172339号、特開昭61-12742号、特開昭61-291247号、特開昭63-150343号、特開平4-57848号の公報)などが知られている。

【0005】ところで、上記のようなポリプロピレン樹脂組成物は、さらに高度な特性が要求されており、たとえば自動車内装用途では、該内装品の薄肉、軽量化を実現するために剛性、耐衝撃性、耐熱性などのさらなる向上が望まれている。またポリプロピレン樹脂組成物からなる成形品は、フローマークあるいはウェルドが目立ちにくく外観および耐傷付性に優れていれば、無塗装状態

(3)

特開平 11-43565

3

て実用に供することができる。

【0006】このような剛性、耐熱性（耐熱変形性）、耐衝撃性、外観が改良されたポリプロピレン樹脂組成物として、たとえば特開平8-20684号公報には、結晶性ポリプロピレンと、スチレン成分含量の多い水添ブロック共重合体と、共役ジエン（水添）単位含量の多い水添ブロック共重合体と、タルクとを含むポリプロピレン樹脂組成物も提案されているが、この公報に記載された組成物は、耐衝撃性および成形品外観についてはさらなる向上が望まれている。

【0007】本発明者らは、上記のような諸特性を満たすポリプロピレン樹脂組成物を得るべく鋭意研究したところ、結晶性ポリプロピレンと、芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の水添物と、特に平均粒径が0.1～3μmという極めて微小な無機充填材とともに、任意に芳香族炭化水素系共重合体、結晶性ポリエチレン、軟質エチレン・α-オレフィン共重合体とから得られるポリプロピレン樹脂組成物は、剛性、耐熱性に優れ、とくに耐衝撃性および外観向上効果が大きいことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

【発明の目的】本発明は、剛性、耐熱性および耐衝撃性に優れるとともに、特に外観美観な成形品を得ることができる自動車内外装用ポリプロピレン樹脂組成物を提供することを目的としている。

【0009】

【発明の概要】本発明に係る自動車内外装用ポリプロピレン樹脂組成物は、(A) メルトフローレート(230°C, 2.16kg荷重下)が7～70g/10分の結晶性ポリプロピレン: 50～85重量%と、(B) 芳香族ビニルから導かれる芳香族ビニルブロック重合単位の含有量が22重量%以下であり、かつメルトフローレート(230°C, 2.16kg荷重下)が5g/10分以上である芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の水添物であって、水添率が90%以上ある水添ブロック共重合体: 2～16重量%と、(C) 芳香族ビニルから導かれる芳香族ビニルブロック重合単位を25重量%以上の量で含有し、かつメルトフローレート(230°C, 2.16kg荷重下)が10g/10分以下である芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の水添物であって、水添率が90%以上ある水添ブロック共重合体: 0～16重量%と、(D) 芳香族炭化水素系共重合体: 0～10重量%と、(E) 結晶性ポリエチレン: 0～10重量%と、(F) 軟質エチレン・α-オレフィン共重合体: 0～10重量%と、(G) 平均粒径が0.1～3μmの無機充填材: 5～25重量%となることを特徴としている。

【0010】上記結晶性ポリプロピレン(A)は、エチレンから導かれる単位を0.5～8モル%の量で含有し、23°Cn-デカン不溶成分のアイソタクチック-ベン

4

タッド分率が0.970以上である結晶性エチレン・ブロビレンブロック共重合体であってもよい。この結晶性エチレン・ブロビレンブロック共重合体は、エチレンから導かれる単位を20～45モル%の量で含有し、かつ135°Cデカリン中で測定される極限粘度[η]が4dl/g以上ある23°Cn-デカン可溶成分を4～20重量%の量で含有していることが好ましい。

【0011】上記芳香族炭化水素系共重合体(D)は、メルトフローレート(230°C, 2.16kg荷重下)

- 10 0.5～100g/10分のポリスチレンであることが好ましい。結晶性ポリエチレン(E)としては、密度0.895～0.975g/cm³、メルトフローレート(190°C, 2.16kg荷重下)0.5～70g/10分のエチレン単独共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体、エチレン・4-メチル-1-ペンタン共重合体またはエチレン・1-オクテン共重合体を用いることができる。

【0012】軟質エチレン・α-オレフィン共重合体(F)としては、密度0.860g/cm³以上0.89

- 20 5g/cm³未満、メルトフローレート(190°C, 2.16kg荷重下)0.5～30g/10分のエチレン・ブロビレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体またはエチレン・1-オクテン共重合体を用いることができる。

【0013】本発明では、無機充填材(G)はタルクであることが好ましい。

【0014】

【発明の具体的説明】本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物は、結晶性ポリプロピレン(A)と、芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の水添物である水添ブロック共重合体(B)と、平均粒径が0.1～3μmの無機充填材(G)とを必須成分として含有している。本発明では、これらに加えて必要に応じて水添ブロック共重合体(C)、芳香族炭化水素系共重合体(D)、結晶性ポリエチレン(E)、軟質エチレン・α-オレフィン共重合体(F)を任意に含有してもよい。

【0015】以下、まず上記各成分について説明する。

結晶性ポリプロピレン(A)

- 本発明で用いられる結晶性ポリプロピレン(A)は、メルトフローレート(MFR: ASTM D1238: 230°C, 2.16kg荷重下で測定)が7～70g/10分、好ましくは15～65g/10分、特に好ましくは20～65g/10分である。

- 【0016】本発明では、上記のようなメルトフローレート値を有する結晶性ポリプロピレンであれば、公知のポリプロピレンが特に限定されることなく用いられ、この結晶性ポリプロピレン(A)は、ホモポリプロピレンであっても、ブロビレンと他のα-オレフィンとの共重合体であってもよい。この共重合体は、ブロック共重合体であってもランダム共重合体であってもよい。またそ

(4)

特開平11-43565

5

の製造方法も特に限定されないが、ホモポリプロピレンおよび／またはプロピレンブロック共重合体が好ましく用いられる。

【0017】このポリプロピレン（A）の結晶性は、たとえば、ホモポリプロピレンであるときには、その $23^{\circ}\text{C}_{\text{n}}\text{-デカン不溶成分のアイソタクチック-ペンタッド}$ 分率[I_1]で、0.95～0.99、好ましくは0.97～0.99であることが望ましい。このペンタッドアイソタクティシティは、 $23^{\circ}\text{C}_{\text{n}}\text{-デカン不溶成分の}^{13}\text{C-NMR}$ から常法により求めることができる。

【0018】また、結晶性ポリプロピレンは、n-デカン可溶成分を0.1～2.5重量%、好ましくは0.1～2.0重量%、さらに好ましくは0.1～1.5重量%の量で含有していることが望ましい。

【0019】結晶性ポリプロピレン（A）の $23^{\circ}\text{C}_{\text{n}}\text{-デカン可溶成分量}$ は、下記のように測定される。1リットルのフラスコに、3gの試料（ポリプロピレン）、20mgの2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、500mlのn-デカンを入れ、 145°C で加熱して溶解させる。溶解後8時間かけて 23°C まで冷却し、 23°C で8時間維持する。析出した固体と、溶解した重合体を含むn-デカン溶液とをグラスフィルターで濾過分離する。液相を減圧下 150°C で恒量になるまで乾燥し、その重量を測定する。得られた重合体溶解量を、試料の重量に対する百分率として算出し、結晶性ポリプロピレンの $23^{\circ}\text{C}_{\text{n}}\text{-デカン可溶成分量}$ とする。

【0020】結晶性ポリプロピレン（A）が、エチレン・プロピレンブロック共重合体である場合には、エチレンから導かれる単位を0.5～8モル%、好ましくは1～7モル%の量で含有していることが望ましい。

【0021】また $23^{\circ}\text{C}_{\text{n}}\text{-デカン不溶成分のアイソタクチック-ペンタッド}$ 分率は、0.970以上、好ましくは0.980以上であることが望ましい。

【0022】このブロック共重合体は、 $23^{\circ}\text{C}_{\text{n}}\text{-デカン可溶成分を、4～20重量%、好ましくは4～15重量%の量で含有していることが望ましい。}$

【0023】この $23^{\circ}\text{C}_{\text{n}}\text{-デカン可溶成分は、エチレンから導かれる単位を20～45モル%、好ましくは30～45モル%の量で含有していることが望ましく、かつ}135^{\circ}\text{C}\text{デカリン中で測定される極限粘度}[\eta]\text{が}4\text{dL/g以上、好ましくは}6\text{～}10\text{dL/gであることが望ましい。}$

【0024】なおエチレン単位含有量は $^{13}\text{C-NMR}$ から常法により求めることができる。このような結晶性ポリプロピレン（A）のX線回折法で測定される結晶化度は、通常5.6%以上、好ましくは6.0%以上、さらに好ましくは6.5～9.5%である。

【0025】なお上記結晶性ポリプロピレン（A）は、予備重合体として3-メチル-1-ベンゼン重合体などを含有していると、結晶化速度が大きくなるため好ましい。

6

本発明では、上記のような結晶性ポリプロピレン（A）を2種以上併用することもできる。

【0026】水添ブロック共重合体（B）

本発明で用いられる水添ブロック共重合体（B）は、芳香族ビニルから導かれるブロック重合単位（X）と共にジエンから導かれるブロック重合単位（Y）とかなる芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の水添物である。

【0027】このような構成の芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の形態は、たとえばX-(YX)_nまたは(XY)_n（nは1以上の整数）で示される。このうち、X-(YX)_n特にX-Y-Xの形態のものが好ましく、具体的に、ポリスチレン-ポリブタジエン（またはポリイソブレンまたはポリイソブレン・ブタジエン）-ポリスチレンブロック共重合体が好ましい。

【0028】このようなスチレン系ブロック共重合体では、ハードセグメントである芳香族ビニルブロック単位（X）が、共役ジエンゴムブロック単位（Y）の橋かけ点として存在して物理架橋（ドメイン）を形成している。この芳香族ビニルブロック単位（X）間に存在する共役ジエンゴムブロック単位（Y）は、ソフトセグメントであってゴム弾性を有している。

【0029】上記のようなブロック重合単位（X）を形成する芳香族ビニルとしては、具体的に、スチレン、α-メチルスチレン、3-メチルスチレン、p-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-ドデシルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレンなどが挙げられる。これらのうち、スチレンが好ましい。

【0030】またブロック重合単位（Y）を形成する共役ジエンとしては、ブタジエン、イソブレン、ベンゼンジエン、2,3-ジメチルブタジエンおよびこれらの組合せなどが挙げられる。これらのうち、ブタジエンまたはイソブレンまたはブタジエンとイソブレンとの組み合わせが好ましい。

【0031】この共役ジエンゴムブロック重合単位（Y）が、ブタジエンとイソブレンから導かれる場合には、イソブレンから導かれる単位を40モル%以上の量で含有していることが好ましい。

【0032】またこのようにブタジエン・イソブレン共重合単位からなる共役ジエンゴムブロック重合単位（Y）は、ブタジエンとイソブレンとのランダム共重合単位、ブロック共重合単位またはテーパード共重合単位のいずれであってもよい。

【0033】上記のような芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体は、芳香族ビニルブロック重合単位（X）含有量が22重量%以下であり、好ましくは5～22重量%である。この芳香族ビニル単位の含有量は、赤外線分光法、NMR分光法などの常法によって測定す

ことができる。

【0034】またメルトフローレート (MFR : ASTM D 1238 : 200°C, 2, 16 kg荷重下) は、通常 5 g / 10 分以上であり、好ましくは 5 ~ 100 g / 10 分である。

【0035】上記のような芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体は、種々の方法により製造することができ、たとえばこのような製造方法として、(1) n-ブチルリチウムなどのアルキルリチウム化合物を開始剤として、芳香族ビニル化合物、次いで共役ジエンを逐次重合させる方法、(2) 芳香族ビニル化合物次いで共役ジエンを重合させ、これをカップリング剤によりカップリングさせる方法、(3) リチウム化合物を開始剤として、共役ジエン、次いで芳香族ビニル化合物を逐次重合させる方法などを挙げることができる。

【0036】本発明で用いられる水添プロック共重合体 (B) は、上記のような芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体を公知の方法により水添した物であって、水添率は 90% 以上である。

【0037】この水添率は、共役ジエンゴムプロック重合単位 (Y) 中の炭素-炭素二重結合の全量が水添された場合を水添率 100% としたときの値である。このような水添プロック共重合体 (B) として具体的には、スチレン・イソブレンプロック共重合体の水添物 (SE P)、スチレン・イソブレン・スチレンプロック共重合体の水添物 (SEPS; ポリスチレン・ポリエチレン/プロピレン・ポリスチレンプロック共重合体)、スチレン・ブタジエンプロック共重合体の水添物 (SEB)、スチレン・ブタジエン・スチレンプロック共重合体の水添物 (SEBS; ポリスチレン・ポリエチレン/ブチレン・ポリスチレンプロック共重合体) などが挙げられ、より具体的には、HYBRAR (クラレ(株)製)、クレイトン (Kraton: シュル化学(株)製、商品名)、キャリフレックス TR (シュル化学(株)製)、ソルブレン (フィリップス・ゼラフィラム社製)、ユーロブレン SOLT (アニッヂ社製)、タフブレン (旭化成(株)製)、ソルブレン-T (日本エラストマー社製)、JS RTR (日本合成ゴム(株)製)、電化STR (電気化学工業(株)製)、クインタック (日本ゼオン(株)製)、クレイトン G (シュル化学(株)製)、タフテック (旭化成(株)製) (以上商品名) などが挙げられる。

【0038】本発明では、水添プロック共重合体 (B) として、これらのうちでも芳香族ビニルから導かれる単位が 22 重量% 以下であり、かつメルトフローレートが 5 g / 10 分以上である SEBS、SEPS が好ましく用いられる。

【0039】水添プロック共重合体 (C)

本発明で任意成分として用いられる水添プロック共重合体 (C) は、芳香族ビニルから導かれる単位を 25 重量

% 以上、好ましくは 25 ~ 65 重量% の量で含有し、メルトフローレート (MFR : ASTM D 1238, 230°C, 2, 16 kg荷重下) が 10 g / 10 分以下、好ましくは 0.01 ~ 10 g / 10 分である芳香族ビニル・共役ジエンプロック共重合体の水添物であること以外は、上記 (B) 成分と同様な芳香族ビニル・共役ジエンプロック共重合体の水添物であり、その水添率は水添プロック共重合体 (B) と同様に 90% 以上であることが望ましい。

【0040】芳香族炭化水素系共重合体 (D)

本発明で任意成分として用いられる芳香族炭化水素系共重合体 (D) としては、たとえばポリスチレン、ポリスチレン・アクリロニトリル (AS)、ABS樹脂、ポリフェニレンオキサイド (PPO) などが挙げられ、特にポリスチレンが好ましく用いられる。

【0041】この芳香族炭化水素系共重合体 (D) のメルトフローレート (MFR : ASTM D 1238, 230°C, 2, 16 kg荷重下) は、0.5 ~ 100 g / 10 分であることが望ましい。

【0042】結晶性ポリエチレン (E)

本発明で任意成分として用いられる結晶性ポリエチレン (E) は、密度 (ASTM D 1505) が 0.895 ~ 0.975 g / cm³、好ましくは 0.900 ~ 0.970 g / cm³ であって、メルトフローレート (MFR : ASTM D 1238, 190°C, 2, 16 kg荷重下) が 0.5 ~ 70 g / 10 分、好ましくは 2 ~ 50 g / 10 分である。

【0043】このような特性を満たせば、公知の結晶性ポリエチレンを特に限定することなく用いることができる。エチレン単独共重合体であってもよく、またたとえばエチレンと少量の α-オレフィンとのランダム共重合体であってもよく、具体的に炭素原子数 3 ~ 10 の α-オレフィンから導かれる単位を 10 モル% 以下の量で含有していくてもよい。

【0044】このようなエチレン・α-オレフィンランダム共重合体としては、たとえばエチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体、エチレン・4-メチル-1-ベンゼン共重合体またはエチレン・1-オクテン共重合体などを用いることができる。

【0045】軟質エチレン・α-オレフィン共重合体 (F)

本発明で任意成分として用いられる軟質エチレン・α-オレフィン共重合体 (F) は、密度 (ASTM D 1505) が 0.860 g / cm³ 以上 0.895 g / cm³ 未満、好ましくは 0.860 ~ 0.890 g / cm³ であって、メルトフローレート (MFR : ASTM D 1238, 190°C, 2, 16 kg荷重下) が 0.5 ~ 30 g / 10 分、好ましくは 1 ~ 20 g / 10 分のエチレン・α-オレフィン共重合体である。

【0046】この軟質エチレン・α-オレフィン共重合

(6)

9

体 (F) は、エチレンと炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィンとのランダム共重合体であって、エラストマー状物であることが望ましい。

【0047】軟質エチレン・ α -オレフィン共重合体 (F) は、炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィンから導かれる単位を 2 種以上含有していてもよい。軟質エチレン・ α -オレフィン共重合体 (F) は、エチレンから導かれる単位を 60 ~ 90 モル% の量で、 α -オレフィンから導かれる単位を 10 ~ 40 モル% の量で含有していることが望ましい。

【0048】このような α -オレフィンとしては、たとえばプロピレン、1-ブテン、1-ベンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサドデセン、4-メチル-1-ベンテンなどが挙げられる。これらのうちでも、炭素原子数 3 ~ 10 の α -オレフィンが好ましい。

【0049】軟質エチレン・ α -オレフィン共重合体 (F) は、2 種以上の上記 α -オレフィンから導かれる単位を含有していてもよく、また本発明の特性を損なわない範囲であれば、必要に応じて他の重合性モノマーから導かれる単位を含有していてもよい。

【0050】このような他の重合性モノマーとしては、たとえばスチレン、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルノルボルナン等のビニル化合物類、酢酸ビニル等のビニルエステル、無水マレイン酸等の不飽和有機酸またはその誘導体、共役ジエン類、1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、ジシクロペントナジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-ブロベニル-2,2-ノルボルナジエン等の非共役ポリエン類などが挙げられる。

【0051】軟質エチレン・ α -オレフィン共重合体 (F) は、このような他の重合性モノマーから導かれる単位を、10 モル% 以下、好ましくは 5 モル% 以下、より好ましくは 3 モル% 以下の量で含有していてもよい。

【0052】本発明では、軟質エチレン・ α -オレフィン共重合体 (F) としては、具体的には、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体、エチレン・1-オクテン共重合体などが挙げられ、これらのうちでも、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体またはエチレン・1-オクテン共重合

特開平 11-43565

10

体などが特に好ましく用いられる。これらを 2 種以上併用してもよい。

【0053】上記のような軟質エチレン・ α -オレフィン共重合体 (F) は、バナジウム系触媒、チタン系触媒またはメタロセン系触媒などを用いる従来公知の方法により製造することができる。

【0054】無機充填材 (G)

本発明で特に好ましく用いられる無機充填材 (G) は、平均粒径が 0.1 ~ 3 μm 、好ましくは 0.5 ~ 2.7

10 μm の無機充填材である。

【0055】このような無機充填材 (G) としては、具体的には、微粉末タルク、カオリナイト、焼成クレー、バイロフィライト、セリサイト、ウォラスナイト等の天然珪酸または珪酸塩、沈降性炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の水酸化物、酸化亜鉛、亜鉛華、酸化マグネシウム等の酸化物、含水珪酸カルシウム、含水珪酸アルミニウム、含水珪酸、無水珪酸等の合成珪酸または珪酸塩などの粉末状充填材；マイカなどのフレーク状充填材；塩基性硫酸マグネシウムウィスカー、チタン酸カルシウムウィスカー、ホウ酸アルミニウムウィスカー、セピオライト、PMF (Processed Mineral Fiber)、ゾノライト、チタン酸カリ、エレスタタイトなどの纖維状充填材；ガラスバルン、フライアッシュバルンなどのバルン状充填材などを用いることができる。

【0056】本発明では、これらのうちでも、タルクが好ましく用いられる。なおタルクの平均粒径は、液相沈降法によって測定することができる。また本発明で用いられる無機充填材 (G) 特にタルクは、無処理であっても予め表面処理されていてもよい。この表面処理に例としては、具体的には、シランカップリング剤、高級脂肪酸、脂肪酸金属塩、不飽和有機酸、有機チタネット、樹脂酸、ポリエチレンゴリコールなどの処理剤を用いる化学的または物理的処理が挙げられる。このような表面処理が施されたタルクを用いると、ウェルド強度、塗装性、成形加工性にも優れたプロピレン系重合体組成物を得ることができる。

【0057】上記のような無機充填材 (G) は、2 種以上併用してもよい。また本発明では、このような無機充填材 (G) とともに、ハイスチレン類、リグニン、再生ゴムなどの有機充填材を用いることもできる。

【0058】ポリブロピレン樹脂組成物

本発明に係るポリブロピレン樹脂組成物は、結晶性ポリブロピレン (A) 50 ~ 85 重量%、好ましくは 50 ~ 70 重量%、水添ブロック共重合体 (B) 2 ~ 16 重量%、好ましくは 5 ~ 16 重量%、水添ブロック共重合体 (C) 0 ~ 16 重量%、好ましくは 0 ~ 14 重量%、さらに好ましくは 1 ~ 14 重量%、芳香族炭化水素系共重合体 (D) 0 ~ 10 重量%、好ましくは 0 ~ 7

(7)

特開平 11-43565

11

重量%、さらに好ましくは1~7重量%と、結晶性ポリエチレン(E)0~10重量%、好ましくは0~7重量%、さらに好ましくは1~7重量%と、軟質エチレン・ α -オレフィン共重合体(F)0~10重量%、好ましくは0~9重量%、さらに好ましくは1~9重量%と、平均粒径が0.1~3μmの無機充填材(G)5~25重量%、好ましくは11~22重量%とを含有している。上述したように、(C)、(D)、(E)および(F)は任意成分であり、(A)、(B)および(G)は必須成分であるから、本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物の態様としては、次のような態様が挙げられる。

- (1) 成分(A)、(B)および(G)を含有している組成物。
 - (2) 成分(A)、(B)、(C)および(G)を含有している組成物。
 - (3) 成分(A)、(B)、(D)および(G)を含有している組成物。
 - (4) 成分(A)、(B)、(E)および(G)を含有している組成物。
 - (5) 成分(A)、(B)、(F)および(G)を含有している組成物。
 - (6) 成分(A)、(B)、(C)、(D)および(G)を含有している組成物。
 - (7) 成分(A)、(B)、(C)、(E)および(G)を含有している組成物。
 - (8) 成分(A)、(B)、(C)、(F)および(G)を含有している組成物。
 - (9) 成分(A)、(B)、(D)、(E)および(G)を含有している組成物。
 - (10) 成分(A)、(B)、(D)、(F)および(G)を含有している組成物。
 - (11) 成分(A)、(B)、(E)、(F)および(G)を含有している組成物。
 - (12) 成分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)および(G)を含有している組成物。
 - (13) 成分(A)、(B)、(C)、(D)、(F)および(G)を含有している組成物。
 - (14) 成分(A)、(B)、(D)、(E)、(F)および(G)を含有している組成物。
 - (15) 成分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)および(G)を含有している組成物。
- 【0059】また本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、必要に応じて各種添加剤、他の樹脂類、他のエラストマーなどを適宜含有していてもよい。
- 【0060】添加剤としては、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤などの酸化防止剤；塩酸吸收剤；耐熱安定剤；光安定剤；滑剤；芳香族カルボン酸アルミニウム塩、芳香族リン酸エステル

12

塩、ジベンシリデンソルビトールなどの核剤；紫外線吸収剤；帶電防止剤；難燃剤；顔料、染料；分散剤；銅害防止剤；中和剤；発泡剤；可塑剤；気泡防止剤；架橋剤；過酸化物などの流れ性改良剤；ウェルド強度改良剤などが挙げられる。

【0061】他の樹脂類としては、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂を用いることができ、具体的には、ポリ-1-ブテンなどの α -オレフィン単独重合体、上記成分以外の α -オレフィンとビニル化合物との共重合体、無水マレイン酸変性ポリプロピレンなどの変性オレフィン重合体、ナイロン、ポリカーボネート、ABS、ポリ塩化ビニル、ポリフェニレンオキサイド、石油樹脂、フェノール樹脂などを用いることができる。

【0062】他のエラストマーとしては、共役ジエン系ゴムなどを挙げることができる。

【0063】本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物は、上記のような各成分を同時に、または逐次的にたとえばヘンシェルミキサー、V型ブレンダー、タンブラー・ブレンダー、リボンブレンダーなどに装入して混練した後、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンパリーミキサーなどで溶融混練することによって得られる。

【0064】これらのうちでも、多軸押出機、ニーダー、バンパリーミキサーなどの混練性能に優れた装置を使用すると、各成分がより均一に分散された高品質のポリプロピレン系樹脂組成物を得ることができて好ましい。

【0065】上記のような各成分は優れた分散性で混練することができ、均質なポリプロピレン系樹脂組成物を得ることができる。本発明では、各成分を同時に混合・混練して組成物を調製してもよく、また予め特定の成分たとえば無機充填材(G)を高濃度に含む予備混合物(マスター・バッチ)を調製した後、次いで最終的に無機充填材(G)が所望濃度になるように(A)~(F)成分为適宜希釈してもよい。

【0066】本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物は、公知の成形方法を特に限定することなく採用して種々の形状の成形品に成形することができる。これらのうちでも、射出成形品に成形することが好ましい。

【0067】ポリプロピレン樹脂組成物の射出成形品は、通常200~250°Cの樹脂温度で、また得られる射出成形品の形状にもよるが通常800~1400kg/cm²の射出圧で射出成形される。

【0068】上記のような各成分から形成される、本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物は、耐熱性および剛性に優れるとともに、耐衝撃性特に低温での耐脆性に優れており、さらに外観美観な成形品を得ることができ、成形品表面は塗装しなくてもよいこともある。

【0069】このような本発明に係るポリプロピレン樹脂組成物は、自動車内装材、外装材用途に用いられる。

50 【0070】

(8)

特開平 11-43565

13

14

【発明の効果】上記のような各成分から形成される、本発明に係る自動車内外装用ポリプロピレン樹脂組成物は、耐熱性および剛性に優れるとともに、耐衝撃性特に低温での耐脆性に優れており、さらに外観美観な成形品を得ることができ、自動車内外装用途に好適に利用することができる。

*

* 【0071】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0072】以下の実施例および比較例で用いられた成分を示す。

(A) 結晶性ポリプロピレン

A1…プロピレンプロック共重合体

MFR (230°C) = 5.5 g/10分

エチレン単位含量 = 3.0 モル%

23°Cn-デカン不溶成分のアイソタグチック-ペントッド分率 = 0.984

23°Cn-デカン可溶成分の含有量 = 8.1 重量%

" エチレン単位含量 = 3.7 モル%

" 極限粘度 = 8.5 dL/g

結晶化度 (X線) = 59%

A2…ホモポリプロピレン

MFR (230°C) = 6.0 g/10分

23°Cn-デカン不溶成分のアイソタグチック-ペントッド分率 = 0.986

23°Cn-デカン可溶成分の含有量 = 0.7 重量%

結晶化度 (X線) = 62%

(B) 水添プロック共重合体

B1…SEBS (商品名クレイトンG1657, シェル化学(株)製)

MFR (230°C) = 7.1 g/10分

芳香族ビニル単位含量 = 13.2 重量%

(C) 水添プロック共重合体

C1…SEBS (商品名クレイトンG1652, シェル化学(株)製)

MFR (230°C) = 1.1 g/10分

芳香族ビニル単位含量 = 30.4 重量%

(D) 芳香族炭化水素系共重合体

D1…ポリスチレン (商品名トーボレックス550-5)

1. 三井東圧化学(株)製)

MFR (230°C) = 5.0 g/10分

(E) 結晶性エチレン共重合体

E1…HDPE (商品名ハイゼックス2000J 三井石油化学工業(株)製)

密度 = 0.968 g/cm³

MFR (190°C) = 5.5 g/10分

(F) 軟質エチレン・α-オレフィン共重合体

F1…エチレン・1-オクテン共重合体

1-オクテン量 = 11 モル%

密度 = 0.886 g/cm³

MFR (190°C) = 2.1 g/10分

(G) 無機充填材

G1…タルク (商品名ミセルトーン、林化成社製)

平均粒径 = 1.4 μm

G2…タルク (カルシード社製分級タルク)

平均粒径 = 4.1 μm

【0073】

【実施例1～12】上記の各成分を第1表に示すような量で用いて、30mmΦ二軸押出機により200°C～230°Cで混練し、ポリプロピレン樹脂組成物を得た。上記のようにして得られたポリプロピレン樹脂組成物のメルトフローレート (MFR) を ASTM D1238 (230°C, 2.16 kg荷重) に従って測定した。

【0074】次いで、得られたポリプロピレン樹脂組成物を、射出成形機 (東芝機械(株)製) を用いて、シリンドラー温度210°C、型温40°Cで射出成形を行なった。上記のようにして得られた射出成形品の曲げ弾性率、アイソット衝撃強度、熱変形温度、表面硬度、脆化温度を下記の方法に従って測定するとともに、外観の評価を行なった。その結果を第1表に示す。

(1) 曲げ弾性率

ASTM D790に準拠して測定した。

(2) アイソット衝撃強度

ASTM D256に準拠して測定した。

(3) 熱変形温度 (HDT)

ASTM D648に準拠して測定した。

30 (4) 表面硬度

ASTM D685 (Rスケール) に準拠して測定した。

(5) 脆化温度

ASTM D746に準拠して測定した。

【0075】(6) 外観の評価

ポリプロピレン樹脂組成物100重量部に対して、カーボンマスター・パッチ (東洋インキ(株)製、商品名 PM 01143 Black) を2重量部ドライプレンドし、これを用いて射出角板 (縦350mm×横100mm×厚み3mm) を成形した。ゲートは、サイドゲートで

(9)

15

あり、縦方向末端より35mmの所に位置する。外観は以下の基準で目視判定した。

【0076】

○：ゲート位置より縦300mm以内にフローマークの発生が認められないもの

△：ゲート位置より縦280mm以内にフローマークの発生が認められないもの

×：ゲート位置より縦280mm以内でフローマークが発生したもの。

【0077】ここでフローマークは、射出流路に垂直に発生する虎縞状模様を指す。

特開平11-43565

16

【0078】

【比較例1～6】第1表に示す成分を用いて実施例1と同様にポリプロピレン樹脂組成物を調製し、射出成形を行なった。以下、得られたポリプロピレン樹脂組成物のメルトフローレートと、得られた射出成形品の曲げ弾性率、アイゾット衝撃強度、熱変形温度、表面硬度、脆化温度を実施例1と同様にして測定した。また、外観の評価も実施例1と同様にして評価した。その結果を第1表に示す。

【0079】

【表1】

特開平11-43565

(10)

18

第1表

成分(重量%)		実験例1	比較例1	実験例2	比較例2	実験例3	比較例3	実験例4	比較例4	実験例5
(A) 構晶性ポリプロピレン	A1	5.8	6.8	5.5	5.5	5.9	5.9	6.4	6.4	6.0
	A2									
(B) 水墨ブロック共重合体	B1	1.1	1.1	1.2.5	1.2.5	1.6	1.6	8	8	8
(C) カゼブロック共重合体	C1	1.1	1.1	1.2.5	1.2.5	5	5			4
(D) 方糖樹脂化水素系共重合体	D1									
(E) 構晶性ポリエチレン	E1									4
(F) 新規エチレン・α-オレフィン共重合体F1								8	8	4
(G) 電線充填材	G1	2.0		2.0		2.0		2.0		2.0
	G2		2.0		2.0		2.0		2.0	
MFR (g / 10分)		24.2	23.0	21.7	22.2	31.6	30.1	29.5	26.8	31.5
曲げ弾性率 (MPa)		2250	2230	2350	2340	2220	2170	2320	2280	2210
アイソックト衝撃強度 (J/m)		470	460	430	390	440	430	450	420	380
熱変形温度 (℃)		142	141	143	142	141	140	140	140	141
表面硬度(Rスケール)		79	78	84	83	82	81	86	80	80
脆化温度 (℃)		-30	-24	-27	-19	-25	-20	-14	-8	-15
外観	O	△	O	×	O	O	O	O	O	O

【0080】

【表2】

特開平11-43565

20

(11)

19

第1表(続き)

成分(重量%)	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例5	比較例6
(A) 組織性ポリプロピレン	A1	7.4	5.6	1.8	8	2.0	2.0		
	A2			3.8	4.8	3.8	3.8	7.4	5.6
(B) 水添アロック共重合体	B1	1.6	1.6	1.6	1.2	1.2	6	6	
(C) 水添アロック共重合体	C1		8	8	6	6	5	5	1.6
(D) 芳香族炭化水素系共重合体	D1				6	6	5	5	8
(E) 組織性ポリエチレン	E1					6	5		
(F) 組織エチレン・α-オレフィン共重合体F1	G1	1.0	2.0	2.0	2.0	6	6		1.6
(G) 無機充填材	G2					6	6		
MFR (g/10分)	41.9	25.3	26.1	26.6	27.1	25.8	28.1	30.6	20.4
曲げ弾性率 (MPa)	2100	2320	2280	2320	2310	2340	2310	2110	2260
アイソック衝撃強度 (J/m)	175	350	440	310	390	380	290	100	260
熱変形温度									
表面硬度(Rスケール)	83	82	78	88	82	83	82	84	77
脆化温度	(℃)	-14	-25	-27	-23	-22	-23	-24	-4
外観	O	O	O	O	O	O	O	O	O

(12)

特開平 11-43565

フロントページの続き

(51)Int.Cl.* 識別記号

F I

//(C 08 L 23/10

53:02

25:00

23:04)

(C 08 L 53/00

53:02

25:00

23:04)

(72)発明者 藤 堂 昭

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(72)発明者 酒 井 郁 典

大阪府堺市築港新町三丁1番地 株式会社

グランドボリマー内

(72)発明者 野 村 幸 夫

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動

車株式会社内

(72)発明者 西 尾 武 純

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動

車株式会社内